

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 f, 7/18
C 07 d, 103/04
C 08 g, 31/09

⑤2

Deutsche Kl.:

12 o, 26/03
12 q, 25
39 b5, 31/09

22264 U.S. PTO
10/758490
011504

⑩

⑪

⑪

⑪

⑪

Offenlegungsschrift 2152 270

Aktenzeichen: P 21 52 270.3
Anmeldetag: 20. Oktober 1971
Offenlegungstag: 27. April 1972

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 21. Oktober 1970

③3

Land: V. St. v. Amerika

③1

Aktenzeichen: 082721

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Äquilibrierungsprodukten von Organosiloxanen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Union Carbide Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Pechmann, E. von, Dr.; Behrens, D., Dr.-Ing.;
Goetz, R., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Litteral, Carl James, Newport, Ohio (V. St. A.)

DT 2152270

DR. ING. F. WUESTHOFF
DIPL. ING. G. PULS
DR. E. V. PECHMANN
DR. ING. D. BEHRENS
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON (0811) 66 20 51
TELEGRAMME:
PROTEUTPATENT MÜNCHEN

2152270

1A-40 201

B e s c h r e i b u n g
zu der Patentanmeldung

UNION CARBIDE CORPORATION, 270, Park Avenue, New York,
N.Y., U S A

betreffend:

"Verfahren zur Herstellung von Äquilibrierungsprodukten von
Organosiloxanen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines weiten Bereichs von Organopolysiloxanen durch Umlagerung von Siloxanen unter Verwendung einer Packung eines makrovernetzten Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauscherharzes mit einem spezifischen Porenvolumen von wenigstens etwa 0,01 ccm/g. Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft die Umlagerung oder insbesondere die Äquilibrierung von Organopolysiloxanen mit niedrigem Molekulargewicht zu Organopolysiloxanen mit höherem Molekulargewicht, wie Ölen, Harzen und gummiartigen Produkten, wobei die Organosiloxane mit niedrigem Molekulargewicht durch eine Packung eines makrovernetzten Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauscherharzes mit einem spezifischen Porenvolumen von wenigstens etwa 0,01 ccm/g fließen gelassen werden. Eine weitere Ausführungs-

209818/1236

BAD ORIGINAL

form der Erfindung ist die Umlagerung von Organopolysiloxanen mit hohem Molekulargewicht, z.B. solvatisierten gummiartigen Produkten, solvatisierten Harzen, Ölen, Fetten, Gelen u.dgl. zu cyclischen und linearen Organosiloxanen mit niedrigerem Molekulargewicht, wie flüchtigen Organosiloxanen, Ölen u.dgl., wobei solvatisierte hochmolekulare Organopolysiloxane durch das Bett mit dem makrovernetzten, Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauscherharz fließen gelassen werden.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein kontinuierliches Verfahren zur Umlagerung von solvatisierten Organopolysiloxanen, das darin besteht, daß Organopolysiloxane wie oben reagieren gelassen werden, die solvatisierten umstrukturierten Organopolysiloxane vom Ionenaustauscherharz getrennt werden und das Produkt zur Isolierung eines Produkts mit dem gewünschten Siedepunktbereich aufgetrennt wird und die nicht gewünschten Fraktionen kontinuierlich in das Verfahren zurückgeführt werden.

Die Erfindung betrifft ganz besonders auch das genannte Verfahren, wobei das ausfließende Organosiloxan in einem Zustand eines Gleichgewichts der chemischen Bindungen vorliegt.

Es ist bekannt, daß Organopolysiloxane durch Umlagerungsreaktionen hergestellt werden können, wobei die Silicium-Sauerstoff-Silicium-Bindungen praktisch willkürlich umgelagert werden. Umlagerungsreaktionen von Organopolysiloxanen werden durch starke Basen und starke Säuren katalysiert. Die durch starke Säuren und starke Basen katalysierten Siloxan-Umlagerungen werden häufig bei der technischen Herstellung von Organopolysiloxanen mit höherem Molekulargewicht aus Organosiloxanen mit niedrigerem Moleku-

largewicht und umgekehrt verwendet.

Die bisher verwendeten Katalysatoren sind starke Basen, wie die Alkalimetallbasen (z.B. Lithiumoxid, Natriumhydroxid, Kaliumalkoxide, Kaliumsilanolate, Cäsiumhydroxid usw.), die quaternären Basen, wie Tetraalkylammoniumhydroxid und -alkoxid und Tetraalkylphosphoniumhydroxid und -alkoxid und dergl. sowie starke Säuren, wie die komplexen Lewis-Säuren, Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Borsäure, Trifluormethylsulfonsäure u.dgl. Es wurden ebenfalls als geeignete Katalysatoren für die Umlagerung von Siloxanbindungen bestimmte Säuren auf Trägern beschrieben, wie mit Säure behandelter Kohlenstoff, mit Säure behandelte Silicate, mit Säure behandelte Tone und synthetische "gelartige" Kationenaustauscherharze.

Jeder der oben genannten Katalysatoren weist jedoch Verfahrensbeschränkungen auf, die überraschenderweise vermieden werden, wenn das spezifische makrovernetzte Ionenaustauscherharz gemäß der Erfindung als Katalysator verwendet wird. Z.B. erfordern die Alkalimetallbasen Temperaturen über 100°C und die quaternären Basen arbeiten bei Temperaturen über etwa 90°C . Bei diesen hohen Katalysatortemperaturen wird die Kohlenstoff-Silicium-Bindung bei einer Reihe von Organosiliciumverbindungen gespalten, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen verursacht werden. Außerdem erfordern die hohen Temperaturen bei der Katalyse konstruktiv aufwendige Hochdruckbehälter, worin die cyclischen flüchtigen Stoffe enthalten sind, die einen hohen Dampfdruck besitzen. Die Verwendung saurer Katalysatoren bot nur eine minimale Verbesserung bei der Umlagerung von Siloxanen mit der Ausnahme von Komplexen von Eisen-III-chlorid-Chlorwasserstoff und Schwefelsäure, wobei diese beiden Stoffe eine Siloxanumlagerung unter 100°C erlauben. Es ist jedoch leicht

ersichtlich, daß die Gegenwart solcher saurer Katalysatoren die chemische Neutralisation des abfließenden Produkts notwendig macht, wodurch weitere Verfahren und Verfahrensschritte erforderlich sind, um das abfließende Produkt vom Katalysator und den Reagentien zu trennen. Außerdem wird Schwefelsäure in hohen Konzentrationen von z.B. zwei Teilen je 100 Teilen Siloxan benötigt.

Im Fall von sauren Katalysatoren auf einem Träger, d.h. Katalysatoren, die physikalisch in wenigstens die Oberfläche eines Trägerteilchens einverleibt sind, kann der Katalysator von dem abfließenden Produkt getrennt werden und die isolierten Katalysatorteilchen können dann für den erneuten Gebrauch regeneriert werden. Die Trägerstoffe für die Säuren schwanken bezüglich der Teilchengröße und es wurde festgestellt, daß durch abnehmende Teilchengröße die Umlagerungsgeschwindigkeit erhöht werden könnte. Trägerstoffe mit kleiner Teilchengröße, wie Tone, sind deswegen unpraktisch, weil der Druckabfall im Katalysatorbett für die wirtschaftliche Herstellung zu hoch ist. Die Verwendung von Trägerstoffen mit kleiner Teilchengröße erhöhte auch das Ausmaß, in welchem der Katalysator in das abfließende Produkt eingeschleppt wurde, was wiederum eine zusätzliche Trennungsstufe erforderlich macht.

In der USA-Patentschrift 2 831 008 ist ein Verfahren zur Herstellung bestimmter Siliconöle beschrieben, wobei ein cyclisches Siloxan mit einer Verbindung, die monofunktionelle Silylgruppen enthält, in Gegenwart eines mit verdünnter Säure behandelten festen Kationenaustauscherharzes, das in feiner Dispersion vorliegt, umgesetzt wird.

In dieser Patentschrift ist die Verwendung von feinkörnigen, mit verdünnter Säure behandelten Kationenaustauscherstoffe,

wie Kohlenstoff, Kaolin, Montmorillonit/Quarz, Holzkohle, Bleicherde und einem gelartigen synthetischen Harz beschrieben.

In den Beispielen 1 und 2 der anschließenden Beschreibung ist ein Vergleich der Wirksamkeit eines makrovernetzten Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauscherharzes gegenüber der Unwirksamkeit von gelartigen Sulfonsäuregruppen enthaltenden Ionenaustauscherharzen unter den gleichen Reaktionsbedingungen enthalten. Die Reaktionsbedingungen in den Beispielen 1 und 2 sind mäßig gegenüber den vorbeschriebenen Reaktionsbedingungen mit hoher Temperatur (100 bis 200°C) mit langen Reaktionsdauern (4 bis 9 h) der USA-Patentschrift 2 831 008. Außerdem ist das abfließende Produkt gemäß der Erfindung praktisch frei von Harz, während die in feiner Dispersion vorliegenden Harze der USA-Patentschrift leicht in das als Produkt erhaltene Öl mitgeschleppt werden, was einen besonderen Verfahrensschritt des Filtrierens notwendig macht.

In der USA-Patentschrift 3 322 722 ist ein Austausch von Alkoxygruppen gegen Acyloxygruppen bei Siloxanen durch absatzweise Reaktion unter Verwendung stark saurer Katalysatoren beschrieben. In dieser Patentschrift sind bekannte starke Säuren, wie Schwefelsäure, mit sulfonierten makrovernetzten Kationenaustauscherharzen (Amberlyst 15) gleichgesetzt.

Weiterhin tritt der Siloxan-Alkoxy/Acyloxy-Austausch bei Verwendung eines sulfonierten Harzes gemäß dieser Patentschrift über Zeiträume von etwa 12 bis 60 h bei Temperaturen von 20 bis 100°C auf.

Im folgenden Beispiel 13 ist der Siloxan-Alkoxy-Esteraustausch

unter Verwendung einer Packung mit dem erfindungsgemäßen Katalysator mit einer absatzweisen Umsetzung gemäß der USA-Patentschrift 3 322 722 verglichen. Wie sich ergibt, ist die Verweilzeit nach dem bekannten Verfahren größer als 11,25 h bei 80 bis 90°C, während die Verweilzeit mit dem erfindungsgemäß verwendeten Katalysator nur 14 min bei 27°C beträgt, um den gleichen Austauschgrad zu erreichen, was eine höchst überraschende Verbesserung darstellt.

Es wurde gefunden, daß, wenn man Organosiloxane durch eine Packung eines makrovernetzten Harzes mit einem Porenvolumen über 0,01 ccm/g fließen läßt, eine Umlagerung mit überraschend hoher Geschwindigkeit bei mäßigen Temperaturen auftritt; in vielen Fällen war das Gleichgewicht in einem Zeitraum von weniger als 1 Stunde bei einer Temperatur unter 100°C bei Siloxaneinspeisungen mit niedrigem Molekulargewicht erzielbar.

Während viele Harze bisher für Katalysatorbettpackungen verwendet worden sind, war es überraschend, einen derartig hohen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit aufzufinden. Die Zeitspannen zur Einstellung des Gleichgewichts nach dem Stand der Technik von 12 bis 60 h bei Temperaturen von 80 bis 100°C wurden drastisch auf 30 min oder darunter bei 60°C reduziert. Bei der tatsächlichen technischen Durchführung würde, soweit das gewünschte abströmende Produkt ein nicht im Gleichgewicht befindliches Gemisch darstellt, die Verweilzeit allgemein in der Größenordnung von nur einigen Minuten liegen. Daher hat das erfindungsgemäße Verfahren erhebliche wirtschaftliche Möglichkeiten^{en}, während die Verfahren nach dem Stand der Technik beträchtliche technische Beschränkungen aufweisen.

Die Ausdrücke "Makrovernetzung" und "makrovernetzt" wie sie bisher verwendet wurden und in der Beschreibung, den Beispielen und den Ansprüchen verwendet werden, beziehen sich auf eine poröse mikrosphärische Struktur. Diese besondere Struktur ist in der USA-Patentschrift 3 037 052 definiert. Um die bei dem erfindungsgemäß verwendeten Katalysator verwendete Struktur zu definieren, wird hierin ausdrücklich auf diese Patentschrift Bezug genommen.

Somit bezieht sich der Ausdruck "Harz mit makrovernetzter Struktur" oder noch kürzer "makrovernetztes Harz" auf ein Harz, das ein Netzwerk von mikroskopischen Kanälen besitzt und durch ein besonderes Polymerisationsverfahren erhalten worden ist. Dieses besondere Polymerisationsverfahren besteht darin, daß das Monomergemisch in Gegenwart eines Ausfällungsmittels polymerisiert wird, das eine Flüssigkeit ist, die (a) als Lösungsmittel für das Monomergemisch wirkt und chemisch unter den Polymerisationsbedingungen inert ist und (b) in einer solchen Menge vorliegt und eine so geringe Solvatisierungswirkung auf das vernetzte Copolymerisatprodukt ausübt, daß eine Phasentrennung des Produkts stattfindet, wie sich aus der Tatsache ergibt, daß das Copolymerisatprodukt trübe ist, wenn es mit einer Flüssigkeit mit einem unterschiedlichen Brechungsindex vermischt wird.

Das Kationenaustauscherharz ist vom Typ der mit Sulfonsäure substituierten Kerne. Diese Harze können z.B. durch Sulfonierung eines netzartigen Copolymerisats von Styrol und einem Polyvinyliden-Monomeren, wie Divinylbenzol, Trivinylbenzol oder Polyvinyläthern von mehrwertigen Alkoholen, wie Divinyloxyäthan und Trivinyl oxypropan u.dgl. erhalten werden. Das Sulfonierungsmittel kann konzentrierte Schwefelsäure, Oleum, Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure sein.

Nicht alle makrovernetzten Kationenaustauscherharze mit Sulfonsäuregruppen sind in gleichem Maße erfindungsgemäß geeignet. Es wurde gefunden, daß nur solche makrovernetzten Sulfonsäure-Kationenaustauscherharze bei der Durchführung der Erfindung geeignet sind, die ein spezifisches Porenvolumen von wenigstens etwa 0,01 ccm/g und vorzugsweise über 0,03 ccm/g besitzen. Verschiedene makrovernetzte Harze und ihre entsprechenden spezifischen Porenvolumina, gemessen nach der porosimetrischen Methode durch Einschleppen von Quecksilber sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt. Hierbei ist auch ein gelartiges Produkt wiedergegeben:

<u>Makrovernetztes Harz</u>	<u>Durchschnittsporenvolumen (ccm/g)</u>
*Amberlite - 200	0,0213
*Amberlite - 252	0,0041
*Amberlite - IR - 120 (gelartig)	0,0033
*Amberlyst - 15	0,0325
**Dowex - 70	0,0231

* Warenzeichen der Firma Röhm & Haas Co., Philadelphia, Penna. / USA






** Warenzeichen der Firma Dow Chemical Co., Midland, Mich./ USA

In der beigefügten Figur sind die Meßergebnisse bei einigen dieser Harze wiedergegeben.

Es wurden die in der Tabelle angegebenen makrovernetzten Harze bei einer Siloxanumlagerung bei 60°C mit der gleichen Einspeisung wie folgt verwendet:

- (a) ein Gemisch von 1960 g cyclischen Dimethylsiloxanen und 40 g Hexamethyldisiloxan (2,4 cSt bei 25°C) wurde durch eine Säule von 1 cm Durchmesser gegeben, die ein trockenes Sulfonsäure-Kationenaustauscherharz (62 ccm) mit einem durchschnittlichen inneren Porenvolumen von 0,0325 ccm/g (Amberlyst 15 von Rohm und Haas) enthielt, bei 60°C. Die Viskosität bei 25°C einer Probe, die nach 8 min Verweilzeit in der Säure entnommen worden war, war auf 120 cSt angestiegen;
- (b) eine zweite gleich große Menge des gleichen Ausgangsgemisches wurde durch ein Bett mit einem trockenen Sulfonsäure-Kationenaustauscherharz mit einem durchschnittlichen inneren Porenvolumen von 0,0231 ccm/g (Dowex 70, H⁺-Form von Dow Chemical) unter den Bedingungen von Versuch (a) gegeben. Die Viskosität bei 25°C erreichte 97 cSt nach 26 min Verweilzeit;
- (c) eine dritte gleich große Menge der obigen Einspeisung wurde durch ein Bett mit einem trockenen Sulfonsäure-Kationenaustauscherharz, das ein durchschnittliches inneres Porenvolumen von 0,0213 ccm/g (Amberlite 200 von Rohm und Haas) unter den Bedingungen von Versuch (a) gegeben. Die Viskosität bei 25°C erreichte 94 cSt nach 30 min Verweilzeit;
- (d) eine vierte gleich große Menge der obigen Einspeisung wurde durch ein Bett mit einem trockenen Sulfonsäure-Kationenaustauscherharz mit einem durchschnittlichen inneren Porenvolumen von 0,0041 ccm/g (Amberlite 252 von Rohm und Haas) unter den Bedingungen von Versuch (a) gegeben. Die Viskosität bei 25°C erreichte nur 2,7 cSt nach einer Verweilzeit von 90 min.

Die Umlagerungsgeschwindigkeiten wurden durch die Änderung der Viskosität je Zeiteinheitsänderung bei jedem der genannten Harze bestimmt und durch die Kurve (d_u/dt) wiedergegeben, wobei die Viskosität gegen die Zeit aufgetragen ist. Die gemessenen Umlagerungsgeschwindigkeiten wurden dann als Funktion der spezifischen Porenvolumina bei den verschiedenen Harzen gemäß der Figur wiedergegeben. Die bei dem Verhalten der einzelnen Harze verwendeten Symbole waren die folgenden:

<u>Harz</u>	<u>Symbol (Fig.)</u>
Amberlite - 200	
Amberlite - 252	
Amberlite - IR - 120 (gelartig)	
Amberlyst - 15	
Dowex - 70	

Wie sich aus der Figur ergibt, zeigten Harze mit Porenvolumina unter etwa 0,005 ccm/g keine Viskositätsänderung und daher keinen Zeitraum für die Umlagerung, während Harze mit Porenvolumina über etwa 0,01 ccm/g meßbare Umlagerungsgrade zeigten. Je größer das Porenvolumen, desto größer war die Umlagerung der Siloxane. Makrovernetzte Harze mit spezifischem Porenvolumina über 0,03 ccm/g sind für das technische Arbeiten am besten geeignet.

Erfindungsgemäß wird ein überaus vorteilhaftes Verfahren zur Verfügung gestellt, um eine Siloxanumlagerung unter Verwendung der genannten makrovernetzten Ionenaustauscherharze zu bewirken. Dieses Verfahren ist weiterhin technisch vorteilhaft, weil es eine hohe Umlagerungsgeschwindigkeit von

Siloxanen bei mäßigen Temperaturen, Drücken und Reaktionsdauern ermöglicht. Tatsächlich bewirkt dieses Verfahren eine hohe Umlagerungsgeschwindigkeit der Temperaturen unter 100°C unter gleichzeitiger Erzeugung eines Organopolysiloxanprodukts mit anderer Struktur, das frei von Verunreinigungen ist.

Die hohen Umlagerungsgeschwindigkeiten, die bei der Durchführung der Erfindung erreichbar sind, werden durch die Verweilzeit gemessen, d.h. der Zeit, während der das Organosiloxan in Berührung mit dem Harz steht. Bei einem kontinuierlichen Verfahren wird die Verweilzeit durch ein mit dem Harz bepacktes Bett während eines Durchgangs wie folgt berechnet:

$$\text{Verweilzeit} = \frac{\text{Organosiloxan}}{\frac{\text{Volumetrische Einspeisungsgeschwindigkeit (ccm/min)}}{\text{Packungsvolumen (ccm)}}}$$

Andere Anordnungen des Katalysatorbetts, wie ein Fließbett, stationäre Reaktoren und Packungen, die zurückgeführt werden, besitzen natürlich eine modifizierte Gleichung. Z.B. ist die Verweilzeit in einem Reaktor mit stationärem Bett gleich der Reaktionsdauer.

Wie erwähnt, wird unter Gleichgewicht natürlich das Gleichgewicht der chemischen Bindung verstanden, also der Punkt, bei welchem die Umlagerung von Einzelverbindungen in gleicher Weise begünstigt wird. Bei der Äquilibrierungsumlagerung wird in der Praxis das Gleichgewicht als Endpunkt der Viskosität gemessen, da dies den Punkt darstellt, dem sich das Gleichgewicht nähert, während ein weiterer Viskositätsanstieg zu langsam ist, um noch gemessen zu werden. Dieser Punkt wird bestimmt, wenn die Viskosität gegen die Zeit aufgetragen wird, und als asymptotische Viskosität bezeichnet. Die Gleichgewichts-Verweilzeit ist

dann die Zeit, die benötigt wird, um das Gleichgewicht oder die Endviskosität zu erreichen.

Im folgenden Beispiel 4 wird deutlich gemacht, daß ein Gemisch von überwiegend cyclischen Siloxanen, wenn es erfindungsgemäß äquilibriert wird, eine Gleichgewichts-Verweilzeit von 65 min bei 60°C hat.

Aus dem folgenden Beispiel 2 ergibt sich, daß ein Gemisch von cyclischen Siloxanen und Hexamethyldisiloxan, wenn es umgelagert wird, eine Gleichgewichts-Verweilzeit von etwa 10 min bei 41°C hat.

Aus dem nachfolgenden Beispiel 15 geht hervor, daß niedermolekulare flüssige Silicone, die β -Phenylpropylsiloxane enthalten, eine Umlagerung von etwa 5,5 h bei 25°C erreichen.

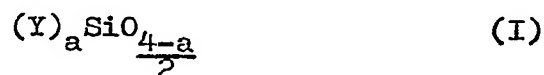
Wie sich daraus ergibt, haben Organosiloxane, die niedere Alkylreste enthalten, extrem kurze Gleichgewichts-Verweilzeiten, während solche mit freihängenden aromatischen Resten, wie Phenyläthylgruppen, erheblich längere Gleichgewichtsverweilzeiten haben. Es wird angenommen, daß dies deshalb so ist, weil eine sterische Störung durch die freihängenden aromatischen Gruppen während der Umlagerung in den mikroskopischen Poren des makrovernetzten Harzes verursacht wird.

Organosiloxane, die nur Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen haben, lagern bis zum Gleichgewicht in Zeiträumen von unter etwa 2 h bei 60°C um, während solche, die nur Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen aufweisen, bis zum Gleichgewicht in Zeiträumen unter 1 h bei 60°C umlagern.

Organosiloxane, die aromatische Gruppen mit 1 bis 18 Kohlen-

stoffatome aufweisen, erreichen das Gleichgewicht durch Umlagern in Zeiträumen unter etwa 5 h bei 60°C.

Die Erfindung ist nicht auf eine bestimmte Gruppe von Organopolysiloxanen beschränkt und ist tatsächlich auf alle Organosiloxane anwendbar, bei denen die Organosiloxane ein Gemisch oder eine Verbindung der Gruppe darstellen, die wenigstens eine Struktur der Formel:

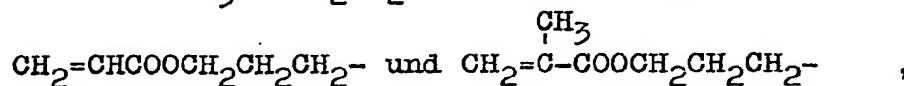


aufweisen, wobei Y Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe oder eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist und a den Wert von 1 bis 3 einschließlich hat. Vorzugsweise enthält Y 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome. Die Gruppen, die durch Y dargestellt werden, können in einer vorgegebenen Siloxaneinheit gleich oder verschieden sein.

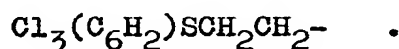
Beispiele von unsubstituierten einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen Y in Formel I sind Alkenylgruppen (z.B. Vinyl- und Allylgruppen), Alkylgruppen (z.B. Methyl-, Äthyl-, Pentyl-, Dodecyl-, Octadecyl- und 2-Äthylhexylgruppen), Arylgruppen (z.B. Phenyl-, 2-Naphthyl-, 2-Anthracyl- und Biphenylgruppen), Cycloalkylgruppen (z.B. Cyclohexyl- und Cyclooctylgruppen), Alkarylgruppen (z.B. 4-Methylphenyl-, 2,4-Diäthylphenyl- und 4-Dodecylphenylgruppen), Aralkylgruppen (z.B. Benzyl-, Phenyläthyl-, β-Phenyläthyl-, β-Phenylpropyl-, γ-Phenylpropyl-, δ-Phenylbutyl-, β-Phenylbutyl-, ortho-Methylphenyläthyl-, 3,5-Dimethylphenyläthyl-, para-tertiär-Butylphenyläthyl- und para-Äthylphenyläthylgruppen), Cycloalkenylgruppen (z.B. Cyclo-

hexenylgruppen), Alkoxygruppen (wie Methoxy-, Äthoxy-Propoxy-, Dodecyloxy- und Isopropoxygruppen), Aryloxygruppen (wie Phenoxy-, Naphthylloxy- und Biphenyloxygruppen) und Acyloxygruppen (wie Acetoxygruppen).

Beispiele für die substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen Y in Formel I sind Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl- und Cycloalkylgruppen mit Halogen-, Cyan-, Isoorganoato-, Ester (z.B. Alkoxy-, Aryloxy-, Carbalkoxy- und Acyloxy) oder schwefelhaltigen (z.B. Mercapto-, -SH), Epoxy- und Polyoxyalkylen-substituenten. Solche Gruppen Y sind auch Tetrafluoräthyl-, Trifluorvinyl-, Chlormethyl-, γ -Chlorpropyl-, β -Cyanäthyl-, γ -Cyanpropyl-, 4-Cyanphenyl-, β -Carbäthoxyäthylgruppen, die Gruppe $\text{MeOOC}(\text{CH}_2)_{10}-$, γ -Carbopropoxypropylgruppen, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ -Gruppen, Gruppen



die β -Mercaptoäthyl- und γ -Mercaptopropylgruppe und die Gruppe



Beispiele für zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppen Y in Formel I sind Alkylengruppen (wie Methylen-, Äthylen-, n-Propylen-, n-Butylen-, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen- und Decylengruppen), Arylengruppen (wie Phenylen- und p,p'-Diphenylengruppen), Alkarylengruppen (wie die Phenyläthylen-gruppe) und Alkylenaralkylengruppen (wie die sym.- $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Gruppe und die sym.- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ -Gruppe). Vorzugsweise ist die zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe eine Alkylengruppe, die 2 bis 4 aufeinanderfolgende Kohlenstoff-atome enthält.

Wie bereits erwähnt, ist die Erfindung nicht auf eine bestimmte Klasse oder Gruppe von Organopolysiloxanen beschränkt, sondern breit auf alle Klassen und Typen anwendbar, wie solche, die durch die Formel:



gedeckt werden, wobei X ein Wasserstoffatom oder aus der Gruppe der einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und der substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, die mit einer der folgenden Gruppen substituiert sein kann: Mercapto-, Carboxy-, Carboalkoxy-, Alkenyloxy-, Epoxy- und Cyangruppen-, Fluor-, Chlor- oder Bromatome, Polyoxyalkylen-, Alkoxy- und Aryloxygruppen ausgewählt ist, Z aus der Gruppe -X und -OX ausgewählt ist, wobei X die vorstehende Bedeutung hat, m eine ganze Zahl von 0 bis 3, n eine ganze Zahl von 0 bis 3 und m + n eine ganze Zahl von 1 bis 3 sind und X und Z in jeder Einheit und in jedem Molekül gleich oder verschieden sein können.

Die erfindungsgemäß Organopolysiloxane enthalten in ihren Molekülen Einheiten $-\text{SiO}_3$, $=\text{SiO}_{2/2}$ und $=\text{SiO}_{1/2}$ und Gruppen der Formel II oder Gemische von zwei oder mehr solcher Einheiten. Diese Organopolysiloxane können auch vierwertige Einheiten $\text{SiO}_{4/2}$ zusätzlich zu den genannten Einheiten aufweisen.

Typische Gruppen X sind Alkylgruppen (z.B. Methyl-, Äthyl-, Pentyl-, Dodecyl-, Octadecyl- und 2-Äthylhexylgruppen),

Arylgruppen (wie Phenyl-, 2-Naphthyl-, 2-Anthracyl- und Biphenylgruppen), Alkarylgruppen (wie 4-Methylphenyl-, 2,4-Diäthylphenyl- und 4-Dodecylphenylgruppen), Aralkylgruppen (wie Benzyl-, β -Phenyläthyl-, β -Phenylpropyl-, γ -Phenylpropyl-, δ -Phenylbutyl-, β -Phenylbutyl-, ortho-Methylphenyläthyl-, 3,5-Dimethyl-phenyläthyl-, para-tertiär-Butylphenyläthyl- und para-Äthylphenyläthylgruppen), Alkoxygruppen (wie Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Dodecyloxy- und Isopropoxygruppen), Aryloxygruppen (wie Phenoxy-, Naphthyloxy- und Biphenyloxygruppen), Acyloxygruppen (wie Methacyloxygruppen); oder substituierte Alkylgruppen, z.B. β -Cyanäthyl-, β -[--- (Polyoxyäthylen)äthoxy_7-äthyl-, β -Phenoxyäthyl-, β -Phenyläthyl-, β -Phenyl-n-propyl-, 3,3-Dimethyl-n-butyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl-, β -Cyanpropyl-, γ -Cyanpropyl-, γ -t-Butoxypropyl- und γ -Cyan- α -methyl-n-butylgruppen; Cycloalkylgruppen, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylgruppen, Alkenyl- und substituierte Alkenylgruppen, z.B. Vinyl-, Alkyl-, β -Phenylvinyl- und 3-Cyclohexenylgruppen; substituierte Arylgruppen, z.B. 4-Cyanphenyl- und Dibromphenylgruppen; substituierte Alkarylgruppen, z.B. 4-Trifluormethylphenylgruppen und substituierte Alkaralkylgruppen, wie die β -(Trifluormethylphenyl)äthylgruppe.

Typische hydrolysierbare Gruppen Z sind Alkoxygruppen (wie Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Dodecyloxy- und Isopropoxygruppen), Aryloxygruppen (wie Phenoxy-, Naphthyloxy- und Biphenyloxygruppen) und Acyloxygruppen (wie Acetoxygruppen).

Insbesondere sind erfindungsgemäß zur Umlagerung brauchbare Organosiloxane in einem breiten Bereich von linearen und cyclischen Verbindungen oder deren Gemischen zu finden, wie

(a) lineare Verbindungen $\text{R}_3\text{Si}(\text{OSiR}_2)_p\text{OSiR}_3$, wobei R Wasser-

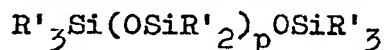
stoff oder ein einwertiger organischer Rest, wie eine Alkyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Acyloxy- oder Organosiloxygruppe ist und p den Wert 0 hat oder eine positive ganze Zahl ist und

(b) cyclische Verbindungen der Formel $(R_2SiO)_q$, in der q eine positive ganze Zahl größer als 2 ist und R die genannte Bedeutung hat.

Beispiele von Gruppen R, die erfindungsgemäß brauchbare Siloxane aufweisen, sind Wasserstoff und organische Reste, wie Alkylgruppen (z.B. Methyl-, Äthyl-, Pentyl-, Dodecyl-, Octadecyl- und 2-Äthylhexylgruppen), Arylgruppen (wie Phenyl-, 2-Naphthyl-, 2-Anthracyl- und Biphenylgruppen), Alkarylgruppen (wie 4-Methylphenyl-, 2,4-Diäthylphenyl- und 4-Dodecylphenylgruppen), Aralkylgruppen (wie die Phenylmethylgruppe), Alkoxygruppen (wie Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Dodecyloxy- und Isopropoxygruppen), Aryloxygruppen (wie Phenoxy-, Naphthyloxy- und Biphenyloxygruppen), Acyloxygruppen (wie die Methacryloxygruppe) und Organosiloxygruppen, wie Dimethylsiloxy- und Trimethylsiloxygruppen.

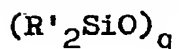
Insbesondere umfassen erfindungsgemäß brauchbare Organosiloxane lineare und cyclische Verbindungen und deren Gemische oder ein Glied der Gruppe aus folgenden Verbindungen:

(a) lineare Verbindungen der Formel



in der R Wasserstoff oder ein einwertiger substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und p 0 oder eine positive ganze Zahl ist und

(b) cyclische Verbindungen der allgemeinen Formel



in der q eine positive ganze Zahl größer als 2 ist und R' die genannte Bedeutung hat.

Beispiele von geeigneten Gruppen R' sind Alkylgruppen (z.B. Methyl-, Äthyl-, Pentyl-, Dodecyl-, Octadecyl- und 2-Äthylhexylgruppen), Arylgruppen (wie Phenyl-, 2-Naphthyl-, 2-Anthracyl- und Biphenylgruppen), Alkarylgruppen (wie 4-Methylphenyl-, 2,4-Diäthylphenyl- und 4-Dodecylphenylgruppen) und Aralkylgruppen (wie Phenylmethylgruppen).

Beispiele von R' sind auch die genannten Gruppen R' mit Halogenatomen oder Mercaptogruppen als Substituenten.

Die erfindungsgemäß brauchbaren Organosiloxane sind vorzugsweise frei von Siloxyesterbindungen, wie Silylalkoxy- oder Silylacyloxygruppen, können jedoch gegebenenfalls solche Gruppen enthalten.

Wie erwähnt, umfassen geeignete Organosiloxane äußerst breite Gruppen von linearen und cyclischen Organosiloxanen. Die Organosiloxane als solche oder in solvatisierter Form enthalten vorzugsweise nur Spuren der bekannten Gifte für Sulfonsäure-Ionenaustauscherharze, wie stark ionische Verbindungen, Reste mit funktionellen Silanhalogenatomen und starke Basen. Die Siloxanumlagerung wird durch unerwünschte und relativ große Mengen dieser Gifte gehemmt.

Bezüglich des Molekulargewichts der erfindungsgemäß brauchbaren Organosiloxane besteht keine Beschränkung. Die einzige praktische Begrenzung des eingespeisten Gemisches besteht

in der Viskosität, die ein Strömen durch das Harzbett erlauben soll, wobei hohe Druckverluste über dem Querschnitt vermieden werden sollen. Die Viskosität kann natürlich durch richtige Zumessung des Lösungsmittels gesteuert werden. Es wurde gefunden, daß Einspeisungsgemische von Organosiloxanen mit Viskositäten bis zu etwa 10 000 cP praktische Ergebnisse^{ergeben} und Viskositäten bis zu über 10 000 cP, als in dem Verfahren nicht brauchbar angesehen werden, es aber nicht notwendigerweise sind.

Die Verfahrensbedingungen zur Durchführung der Erfindung sind nicht in engen Grenzen kritisch. Bei Atmosphärendruck liegt die Umsetzungstemperatur von etwa 10 bis etwa 100°C. Niedrigere Temperaturen können gegebenenfalls verwendet werden, ergeben jedoch keinen wesentlichen Vorteil. Temperaturen oberhalb 100°C können gegebenenfalls verwendet werden, selbst wenn sich der Katalysator etwas bei Temperaturen oberhalb etwa 150°C zersetzt. Die Reaktion kann bei Atmosphärendrücken durchgeführt werden, jedoch können gegebenenfalls auch Drücke oberhalb oder unterhalb Atmosphärendruck verwendet werden.

Die Siloxanumlagerung ist ein umkehrbarer Prozeß, d.h. daß Organopolysiloxane mit niedrigem Molekulargewicht in Hochpolymere überführbar sind und Hochpolymere zu Siloxanverbindungen mit einem niedrigeren Polymerisationsgrad umgekehrt überführt werden. Solche Umlagerungen werden in Gegenwart eines geeigneten Umlagerungskatalysators fortgesetzt, bis ein Gleichgewichtsgemisch verschiedener Siloxane gebildet worden ist. Z.B. enthalten solche Gleichgewichtsgemische bei Systemen, die hauptsächlich aus Diorganosiloxyeinheiten mit oder ohne Triorganosiloxyeinheiten bestehen, im allgemeinen eine relativ kleine Menge cyclischer Siloxane sowie lineare Siloxane mit höherem Molekulargewicht. Jedoch variiert das Mengenverhältnis

von cyclischen Siloxanen im Gleichgewichtsgemisch von System zu System, was größtenteils von der Art der organischen Substituenten am Siliciumatom des umzulagernden Siloxans abhängt. Solange Stoffe, die katalytisch auf die Umlagerung wirken, im System verbleiben, schaffen cyclische Siloxane, die aus dem System entfernt werden, eine Störung im Gleichgewicht und eine weitere Umlagerung tritt auf, die zur Ergänzung der entfernten Menge cyclischer Stoffe beiträgt und erneut ein Gleichgewicht einstellt. Kontinuierliche Entfernung der cyclischen Stoffe kann gegebenenfalls den größten Teil oder praktisch die Gesamtmenge des Siloxans im System verbrauchen. Die Verdünnung des Systems mit einem Lösungsmittel begünstigt ebenfalls die Bildung cyclischer Stoffe im Gleichgewichtsgemisch. Wenn andererseits der Katalysator inaktiv wird, wenn das Gleichgewichtsgemisch erreicht ist oder während der Umlagerung vor oder nach dem Erreichen des Gleichgewichtsgemisches können relativ niedrig siedende Stoffe einschließlich cyclischer Stoffe durch Extraktion mit einem Lösungsmittel, durch Ausspülen oder durch Abstreifen im Vakuum ohne weitere Bildung von cyclischen Stoffen entfernt werden.

Hochmolekulare Organopolysiloxane können in solvatisierter Form depolymerisiert werden. Die Abnahme der Siloxankonzentration einer Einspeisung durch Zugabe eines Verdünnungsmittels ergibt einen Anstieg im Verhältnis der cyclischen umgelagerten Strukturen zu den linearen umgelagerten Strukturen. Mit steigenden Verhältnissen cyclischer zu linearer Strukturen wird weiterhin das mittlere durchschnittliche Molekulargewicht der linearen umgelagerten Organopolysiloxane abnehmen.

Die Lösungsmittel, die als Verdünnungsmittel bei dem erfin-

dungsgemäßen Verfahren geeignet sind, sind irgenwelche inerten organischen Lösungsmittel. Das ausgewählte Lösungsmittel hängt von dem verwendeten Organosiloxan ab. Am meisten bevorzugt sind die nicht hygroskopischen organischen Lösungsmittel einschließlich beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Toluol, Benzol und Naphthalin, und aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, n-Octan, n-Nonan, n-Dodecan und Testbenzine. Hygroskopische Lösungsmittel, wie Äther (z.B. Diäthyläther, Di-n-butyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan), Amide (z.B. N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid), Ketone (z.B. Aceton, Dimethylketon, Methyläthylketon und Methylisobutylketon), Ester (z.B. Äthylacetat, Isopropylacetat, Isobutylacetat und Methylpropionat) können verwendet werden, wenn geeignete Trocknungs- oder Entwässerungsoperationen vorgesehen werden.

Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft die Umlagerung oder genauer die Äquilibrierung von Organopolysiloxanen mit niedrigem Molekulargewicht, insbesondere flüchtigen Organopolysiloxanen, wobei Organosiloxane mit höherem Molekulargewicht, wie Öle, gummiartige Produkte und Harze gebildet werden. Die aus der Reaktionszone abfließenden Stoffe können destilliert oder fraktioniert werden, um die nicht mehr flüchtigen Organopolysiloxane abzutrennen.

Eine andere Ausführungsform der Erfindung betrifft die Umlagerung oder genauer die Depolymerisation von solvatisierten hochmolekularen Organopolysiloxanen, wobei niedrig siedende Organosiloxane, wie flüchtige Stoffe und leichte Öle, gebildet werden. Die von der Reaktionszone abfließenden Stoffe können destilliert oder fraktioniert werden, um die flüchtigen Stoffe und/oder die in einem mittleren Bereich siedenden Fraktionen abzutrennen.

Die Erfindung kann leicht in kontinuierlicher Weise durchgeführt werden, wobei das Einspeisungsgemisch aus Organosiloxanen in solvatisierter Form oder als reine Stoffe, deren Temperatur durch Wärmeaustauschvorrichtungen konstant gehalten wird, durch ein horizontales oder vertikales Ionenaustauscherharzbett geleitet wird, in welchem die Siloxanumlagerung stattfindet. Die abfließenden Stoffe werden dann durch chemische Trennungungsverfahren, wie dem Abstreifen von Lösungsmittel, die Blitzdestillation, die fraktionierte Destillation und/oder die Lösungsmittel-extraktion durchlaufen gelassen, um die Fraktion mit dem gewünschten Produkt abzutrennen. Anschließend werden die nicht gewünschten Fraktionen in den Verfahrenskreislauf zur erneuten Verarbeitung zurückgeführt. Die Regenerierung des Katalysators kann, um die Kontinuität des Verfahrens zu gestatten, gegebenenfalls dadurch bewirkt werden, daß parallele Betten vorgesehen werden, die überbrückt werden können.

In den folgenden Beispielen ist das verwendete makrover-netzte Sulfonsäure-Kationenaustauscherharz Amberlyst 15 (Warenzeichen der Firma Rohm und Haas, Philadelphia, Penna., USA), das im folgenden auch als makrovernetztes Harz bezeichnet wird. Amberlyst 15 hat die folgenden typischen Eigenschaften:

Typische Teilchengrößenverteilung als Prozentsatz, der auf einem USA-Normsieb zurückgehalten wird:

Maschenweite, mm	mesh	%
1,19	16	2,4
-1,19 + 0,84	-16 + 20	24,2
-0,84 + 0,59	-20 + 30	47,9
-0,59 + 0,42	-30 + 40	18,8
-0,42 + 0,297	-40 + 50	5,7

Durchgang durch 0,297 mm (50 mesh) Sieb	1,0 % max.
Gehalt an ganzen Körnern	100 %
Feuchtigkeit	unter 1 Gew.-%
Feststoffe	98,5 Gew.-%
Wasserstoffionenkonzentration mÄq/g (trocken)	4,9
" " mÄq/ml (Säulenpackung)	2,9
Spez. Oberfläche	40 bis 50 m ² /g
Porosität, ml Poren/ml Körner	0,30 bis 0,35
durchschnittliche Porendurchmesser, Å	200 bis 600
Spez. Porenvolumen	0,029 bis 0,038 cm ³ /g

In den folgenden Beispielen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

M ist $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$; D ist $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$;

D' ist $\text{CH}_3(\text{H})\text{SiO}$; T ist $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$; Q ist SiO_2 . D_x ist die Zahl der Einheiten D gemäß obiger Definition, wobei x gleich 0 oder eine ganze Zahl größer als 0 ist, wobei sich der Wert auf lineare Organosiloxane bezieht, die allgemein als MD_xM bezeichnet werden und D_y ist die Zahl der Einheiten D gemäß obiger Definition, wobei y eine ganze Zahl größer als 0 ist und wobei sich der Wert auf cyclische Organosiloxane bezieht, die allgemein als D_y bezeichnet werden. Die Verweilzeit ist die Zeit, während der sich die Organosiloxane in Berührung mit dem Katalysator befinden. Sie wird durch die Gleichung $\text{Verweilzeit} = \frac{\text{volumetrische Strömungsgeschwindigkeit}}{\text{Volumenkatalysatorpackung}}$ bestimmt.

Die Äquivalenzzeit ist die Zeit, während der sich die Organopolysiloxane in Berührung mit einem mÄquivalent Wasserstoffionen befinden. Me_q bedeutet Milliäquivalente H^+ . Die Steuerungsbedingungen beziehen sich auf eine katalytische Umsetzung, die 4 h dauert, bei 25°C, unter Ver-

wendung von 2 % äquivalenter Schwefelsäure (bezogen auf das Gewicht der Organosiloxane), falls nichts anderes genannt ist. Die Viskosität wird in üblicher Weise nach Ostwald bei 25°C bestimmt und in Centistokes (cSt) wiedergegeben. Alle Analysen der Gemische in den Beispielen wurden durch Gaschromatographie durchgeführt.

B e i s p i e l 1

Es wurden 6 g des makrovernetzten Harzes in einen Kolben gegeben, der 50 g neutralisiertes Hydrolysat von Dimethyldichlorsilan enthielt. Das Siloxangemisch bestand hauptsächlich aus Dy und HOD_xH gemäß Tabelle I. Das Gemisch wurde 1 h bei 68°C gerührt. Das Gemisch wurde dann vom Harz abfiltriert unter Verwendung eines Druckfilters nach Krüger aus rostfreiem Stahl mit einer Asbestfüllung.

In der folgenden Tabelle I wird die Zusammensetzung des Produkts und der Einspeisung in Gew.-% verglichen. Die Viskosität ist in cSt angegeben.

T A B E L L E I

	<u>Einspeisung</u>	<u>Produkt</u>
Viskosität (cSt)	29,1	4,176
Hexamethylcyclotrisiloxan (D ₃)	0,2	nicht gefunden
Octamethylcyclotetrasiloxan (D ₄)	34,5	5,1
Decamethylcyclopentasiloxan (D ₅)	9,1	3,8
Dodecamethylcyclohexasiloxan (D ₆)	2,1	1,4

Eine zweite Einspeisung, die in gleicher Weise hergestellt wurde, wurde in einen Kolben gegeben, der 44 g DOWex 50W-X8 (Handelsbezeichnung der Firma Dow Chemical Co.) enthielt, ein gelartiges Sulfonsäure-Ionenaustauscherharz. Das Gemisch wurde 16 h bei 65°C gerührt. Die anschließende Analyse ergab keine Änderung der Zusammensetzung des Einspeisungsgemisches.

B e i s p i e l 2

Ein Teil eines Gemisches aus 1984 g cyclischer Siloxane Dy und 496 g linearer Siloxane MM wurde durch eine Kolonne von 20 mm Durchmesser und 300 mm Länge, die mit 30 cm³ eines makrovernetzten Harzes gefüllt war, bei 41°C durchgeleitet. Proben der ausfließenden Stoffe wurden entnommen und analysiert. Die Zusammensetzung in Gewichtsprozent ist in Tabelle II angegeben. Die Säule wurde geleert, gesäubert und erneut mit 30 ccm eines gelartigen Harzes Amberlite IR 120 (Handelsbezeichnung der Firma Rohm und Haas, Phila. Penn. USA) (5,0 mäs H⁺, 0,8 % H₂O) gefüllt. Der restliche Teil des hergestellten Gemisches wurde durch die Säule bei 41°C durchgeleitet und eine Probe der abschließenden Stoffe wurde ebenfalls analysiert. Die Zusammensetzung ist zu Vergleichszwecken ebenfalls in Tabelle II wiedergegeben.

T A B E L L E II

	Ein- speisung	Produkt			Amberlite IR 120 (H)	
		Amberlyst 15				
Verweilzeit (min)	---	13	11,5	10,0	60,0	18
Äquivalenzzeit (min)	---	1,2	0,98	0,85	5,1	2,3
Viskosität (cSt)	1,4	6,4	6,4	6,4	6,5	1,4
D ₃ (Gew.-%)	11,3	---	---	---	---	11,5
D ₄	66,2	4,4	3,8	3,9	3,9	65,2
D ₅	0,9	2,5	2,8	2,1	2,3	0,9
D ₆	---	0,6	0,6	0,6	0,6	---
MM	21,4	2,0	2,0	1,9	1,9	20,6
MDM	---	3,2	3,4	3,2	3,2	0,1
MD ₂ M	---	3,7	3,9	3,8	3,7	0,1
MD ₃ M	---	4,0	4,0	3,8	4,1	---
MD ₄ M	---	4,0	4,0	4,1	4,0	---
MD ₅ M	---	3,9	4,0	3,9	4,0	---
Komponenten mit höheren Molgew.	---	72,1	72,0	72,5	72,3	1,5

209818/1236

Beispiel 3

Es wurde ein Gemisch von Hexamethyldisiloxan und cyclischen Dimethylsiloxanen und einer Strömungsgeschwindigkeit von $0,35 \text{ cm}^3/\text{min}$ (Verweilzeit 25 min) durch eine Säule geleitet, die mit 11 g Amberlyst 15 gefüllt war. Es wurde Wasser von 86°C durch einen Mantel außen an der Kolonne zirkulieren gelassen. Ein Vergleich der Eigenschaften des Produkts mit denjenigen des Einspeisungsgemisches in Gew.-% ist in folgender Tabelle wiedergegeben:

	<u>Einspeisung</u>	<u>Produkt</u>
Hexamethylcyclotrisiloxan (D ₃)	2,8	nicht gefunden
Octamethylcyclotetrasiloxan (D ₄)	16,2	5,4
Decamethylcyclopentasiloxan (D ₅)	nicht gefunden	4,9
Dodecamethylcyclohexasiloxan (D ₆)		3,3
Tetradecamethylcyclohepta- siloxan (D ₇)		1,8
Hexamethyldisiloxan (MM)	68,0	37,6
Octamethyltrisiloxan (MDM)	2,4	23,3
Decamethyltetrasiloxan (MD ₂ M)	1,1	11,2
Dodecamethylpentasiloxan (MD ₃ M)		5,2
Tetradecamethylhexasiloxan (MD ₄ M)		2,4
Komponenten mit längerer gas- chromatographischer Retention 9,5		1,0

In den folgenden Beispielen 4 und 5 wurden Gemische aus MM und Dy durch eine gefüllte Säule gemäß Beispiel 3 geleitet, wobei verschiedene Reaktionsbedingungen eingehalten wurden. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen

2152270

- 28 -

wiedergegeben, wobei die prozentualen Werte in Gew.-%
wiedergegeben sind.

BEISPIELE 4 und 5:

209818/1236

Einspeisung

MM 15 g
D_y 2985 g

<u>Reaktionsbedingungen</u>		<u>Produktzusammensetzung (Gew.-%)</u>				<u>Viskosität (cSt)</u>
<u>Dauer</u>	<u>Temperatur</u>	<u>D₄</u>	<u>D₅</u>	<u>MD₂M</u>	<u>MD₃M</u>	
30 min	60°C	6,2	3,9	ND	ND	1599
65 min	60°C	6,1	3,8	ND	ND	1995
130 min	60°C	5,7	3,9	ND	ND	2110
Vergleich						
4 h	25°C	5,1	3,7	ND	ND	1938

209818/1236

209818/1236

ND = nicht gefunden

Beispiel 5

Einspeisung

MM 210 g
D_y 8790 g

<u>Reaktionsbedingungen</u>		<u>Produkt</u>
Dauer	Temperatur	Viskosität (cSt)
3 min	30°C	12
4 min	30°C	19
8,5 min	30°C	50
13 min	30°C	79
67 min	30°C	137

Beispiel 6

Dieses Beispiel zeigt die Möglichkeit, hoch viskose flüssige Silicone in Gegenwart eines nicht reaktiven Verdünnungsmittels herzustellen.

Es wurde ein Gemisch aus 7,5 g MM, 1493 g D_y und 355 g Hexan durch eine Säule von 30 mm Durchmesser und 800 mm Höhe, die mit 250 ccm Amberlyst 15 gefüllt war, bei 60°C und 45 min Verweilzeit durchgeleitet. Die erhaltene Flüssigkeit hatte eine Viskosität von 8×10^3 cSt. Nach dem Abstreifen flüchtiger Bestandteile bis auf 220°C bei Atmosphärendruck betrug die Viskosität 89×10^3 cSt.

Beispiel 7

Dieses Beispiel zeigt die Fähigkeit eines makrovernetzten Harzes, Methylwasserstoffsiloxan-Bindungen umzulagern und Copolymere von Dimethylsiloxan-Methyl-hydrogen-siloxan herzustellen.

Ein Gemisch aus 166 g Methylhydrogenpolysiloxan mit Trimethylsiloxyl-Endgruppen einer Viskosität von 30 cSt (Union Carbide Silicone L-31), 55 g MM und 435 g D_y wurde durch eine Säule geleitet, die mit 11 g makrovernetztem Ionenaustauscherharz gefüllt war.

Eine Probe von 100 g des Einspeisungsgemisches wurde mit 2 g konzentrierter Schwefelsäure bei Raumtemperatur gemischt und dann mit Natriumbicarbonat neutralisiert und filtriert. Ein Vergleich der aus der Ionenaustauschersäule entnommenen Proben, der mit Schwefelsäure behandelten Probe und des Einspeisungsgemisches ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

	Einspeisung	Produkt	
		H ₂ SO ₄	Amberlyst 15
Verweilzeit	---	4,0 h	0,3 h
Temperatur	---	25 ± 2°C	25 ± 2°C
Viskosität (cSt)	nicht bestimmt	nicht bestimmt	14,3
Hexamethyldisiloxan (MM)	11,0	0,4	0,4
Hexamethylcyclotrisiloxan (D ₃)	9,1	---	---
Octamethylcyclotetrasiloxan (D ₄)	57,8	2,9	1,4
Sym. Heptamethyltrisiloxan (MD'M)	---	0,3	0,4
höher molekulare Verbindungen	22,1	96,4	97,9

209818 / 1236

Die folgenden Beispiele 8 bis 10 zeigen die Herstellung von Methylhydrogen-siloxan-Dimethylsiloxan-Copolymeren durch Siloxanumlagerung an makrovernetzten Austauschharzen.

Es wurden Gemische von MD'_xM, D_y und MM durch eine Glas-säule von 2,54 cm Durchmesser und 60 cm Höhe, die 250 cm³ des makrovernetzten Harzes enthielt, durchgeleitet.

Die Einspeisungsgemische wurden ebenfalls mit 2 Gew.-% Schwefelsäure 4 h bei 25°C behandelt. Die Eigenschaften der mit Schwefelsäure behandelten Proben sind als Vergleichsproben wiedergegeben.

Beispiel 8

<u>Einspeisung</u>		<u>Analyse der Einspeisung (Gew.-%)</u>
MM	412 g	8,7 %
MD' _x M	974 g.	---
D _y	3285 g	y=3, 9,8%, y=4, 62,3% y=5, 1,1%
Viskosität		4,4 cSt

<u>REAKTIONSBEDINGUNGEN</u>		<u>Produktzusammensetzung (Gew.-%)</u>		
<u>Dauer</u>	<u>Temperatur °C</u>	<u>MM</u>	<u>D₄</u>	<u>Viskosität (cSt)</u>
31 min	25	0,4	1,6	16,5
14 min	25	0,4	1,8	16,4
23 min	25	---	---	16,7
VERGLEICH				
4 h	25	0,4	1,7	15,8

Beispiel 9

Einspeisung

MM 124 g
MD'_xM 250 g
D_y 4611 g
Viskosität 2,4 cSt

REAKTIONSBEDINGUNGEN

Dauer Temperatur °C

12 min 25
37 min 25
30 min 25

Produktzusammensetzung (Gew.-%)

D'D₃ D₄ Viskosität (cSt)

0,5 9,9 60,5
0,9 4,1 84,3
0,8 4,6 79,3

VERGLEICH

4 h 25 0,9 4,5 76,4

Beispiel 10

Einspeisung

MM 1620 g
MD'_xM 600 g
D_y 0 g

REAKTIONSBEDINGUNGEN

Dauer Temperatur °C

4 min 25
8,5 min 25

Produktzusammensetzung (Gew.-%)

MM MD'M MD'₂M MD'₃M

41,9 27,0 12,3 5,0
37,1 30,9 16,1 6,8

VERGLEICH

4 h. 25 36,2 30,3 18,1 7,8

Aus den folgenden Beispielen 11 und 12 geht hervor, daß Amberlyst 15 zur Umlagerung von Diphenylsiloxan-Bindungen brauchbar ist. Weiter wird die Möglichkeit gezeigt, niedermolekulare cyclische Strukturen aus hochmolekularen linearen Strukturen herzustellen.

B e i s p i e l 11

Es wurde eine Lösung von 193 g eines neutralen Hydrolysats von Diphenyldichlorsilan, 78 g neutrales, von flüchtigen Bestandteilen befreites Hydrolysat von Dimethyldichlorsilan und ausreichend Toluol, um eine Lösung mit 20 Gew.-% Organosiloxan zu erhalten, vermischt und durch eine Säule geführt, die mit 250 cm³ Amberlyst 15 unter den folgenden Bedingungen gefüllt war.

Analyse des Einspeisungsgemisches (Gew.-%)

	Toluol	D ₄	D ₅	D ₇	hochmolekulare Siloxane
Gemisch	80,1	0,2	0,2	0,1	19,4
normalisiert	---	---	---	---	---
Zusammensetzung der Organo- siloxane		1	1	0,5	97,5

- 36 -

REAKTIONSBEDINGUNGEN:

Dauer Temperatur

56 min 60°C

Toluol

77,5 3,0 1,4 0,4 0,1 0,3 0,2 0,1 17,0 Gew.-%

normalisierte
Organosiloxan-
zusammensetzung

13 6 2 0,5 1,5 1 0,5 75

D" = Diphenylsiloxan

2152270

209818/1236

Beispiel 12

Es wurde ein gummiartiges Silicon-Ausgangsmaterial mit hohem Molekulargewicht, das von flüchtigen Bestandteilen befreit war und etwa 15 Gew.-% Diphenylsiloxy-Einheiten und 85 Gew.-% $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -Einheiten (20 g) ^{enthielt}, 80 g Toluol und 100 cm³ Amberlyst 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Eigenschaften des Produkts sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

		<u>Produkt (Gew.-%)</u>							
Toluol	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇	D ₄	D''D ₃	D''D ₄	D''D ₅
87	0,1	6,2	3,1	0,9	0,3	0,1	1,1	0,7	0,2
Normali- sierte Zu- sammen- setzung der Organosi- loxane	0,8	47,7	23,9	6,9	2,4	0,8	8,5	5,4	1,7

Beispiel 13

Es wurden gleiche Teile von je 47 g eines Gemisches aus 20 g Tetraäthylorthosilicat und 450 g cyclischer Dimethylsilicone (98 % cyclische Tetramere) in einen Kolben 100 cm³ gegeben. Der Kolben war mit einem mechanischen Rührer und einem Stickstoff-Einleitungsrohr mit Nebenschluß am Ausgang versehen. Der Kolben wurde auf 80°C erhitzt und die Temperatur wurde thermostatisch auf 80 bis 90°C eingestellt. Es wurden unter fortwährendem Rühren 1 g Amberlyst 15 zugefügt. Periodisch wurden Proben aus dem Kolben entnommen und auf den prozentualen Gehalt Tetraäthylorthosilicat analysiert. Nach 11,25 h war der Gehalt an Tetraäthylorthosilicat von anfangs 4,7 % auf 1,2 % abgefallen.

Der Rückstand des hergestellten Gemisches wurde in gleiche Teile aufgeteilt und durch eine Säule von 10 mm Durchmesser und 80 mm Höhe gegeben, die mit 60 cm³ Amberlyst 15 gefüllt war. Die Teile wurden mit wechselnder Verweilzeit durch die Säule gegeben. Das Gemisch wurde auf 27°C gehalten. Bei einer Verweilzeit von 14 min zeigte die Analyse auf Tetraäthylorthosilicat 0,2 Gew.-% dieses Stoffes. Bei einer Verweilzeit von 38 min wurde kein Tetraäthylorthosilicat gefunden.

Beispiel 14

Es wurde ein Gemisch aus 1458 g Tetraäthoxysilan und 455 g Hexamethyldisiloxan durch eine Säule von 1,9 cm Durchmesser und 92 cm Höhe, die mit 230 cm³ Amberlyst 15 gefüllt war, das mit Äthanol befeuchtet war, bei einer Verweilzeit von 32 min durchgegeben. Das erhaltene Produkt enthielt folgende Bestandteile:

	<u>Gew.-%</u>
Hexamethyldisiloxan	1,0
Trimethyläthoxysilan	16,0
1,1,1-Trimethyl-3,3,3-triäthoxydisiloxan	28,7
1,1,1,5,5,5-Hexamethyl-3,3-diäthoxytrisiloxan	2,3
Tetraäthoxysilan	49,0

In den folgenden Beispielen 15 und 16 wurde Amberlyst 15 zur Umlagerung von Phenylalkylsiloxanen und zur Herstellung von Phenylalkyl(methyl)siloxan-Dimethylsiloxan-Methylhydrogensiloxan-Copolymeren benutzt:

B e i s p i e l 15

Es wurde ein Gemisch aus 30,1 g MM, 898 g D_y, 67,9 g Methylhydrogensiloxan mit Trimethylsiloxyl-Endgruppen (flüssig) und 643,4 g des neutralen Hydrolysats von β -Phenylpropyl(methyl)dichlorsilan mit einer Viskosität von 25 cSt durch eine Säule von 30 mm Durchmesser und 800 mm Länge gegeben, die mit 250 ccm Amberlyst 15 gefüllt war. Es wurde bei einer Temperatur von 25°C und 5,5 h Verweilzeit beim Gleichgewicht gearbeitet. Die erhaltene Flüssigkeit hatte eine Endviskosität von 150 cSt.

B e i s p i e l 16

Es wurde ein Gemisch aus 13 g flüssigem Methylhydrogensiloxan mit Trimethylsiloxyl-Endgruppen (Viskosität 30 cSt) und flüssigem β -Phenyläthyl(methyl)siloxandimethylsiloxan mit Trimethylsiloxyl-Endgruppen (Viskosität 375 cSt) durch eine Säule von 30 mm Durchmesser und 800 mm Länge gegeben, die mit 250 cm³ Amberlyst 15 gefüllt war. Der Versuch wurde bei Raumtemperatur und 5 h Verweilzeit durchgeführt. Die erhaltene Flüssigkeit hatte eine Viskosität von 545 cSt.

B e i s p i e l 17

Dieses Beispiel zeigt die Möglichkeit, nicht im Gleichgewicht befindliche Organopolysiloxane in beliebiger Verteilung durch die mechanische Regelung der Verweilzeit herzustellen.

Es wurde ein Gemisch aus 110 g Hexamethyldisiloxan und 620 g Octamethylcyclotetrasiloxan durch eine Säule gegeben, die mit 11 g Amberlyst 15 gefüllt war. Es wurden Proben bei unterschiedlichen Kontaktzeiten und Temperaturen entnommen.

Eine Probe von 100 g des Einspeisungsgemisches wurden mit 2 g Schwefelsäure 4 h gerührt und dann mit Natriumbicarbonat neutralisiert und filtriert. Diese Probe wurde als Vergleichsprobe bezeichnet.

Ein Vergleich des Ausgangsgemisches, der aus der Säule entnommenen Proben und des mit Schwefelsäure behandelten Gemisches ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

TABELLE:

209818 / 1236

2152270

MD ₁₃ ^M	1,6	1,0	1,6	1,5	1,7	2,1	1,2
MD ₁₄ ^M	1,6	0,9	1,4	1,3	1,9	1,0	2,6
MD ₁₅ ^M	1,2	0,8	1,3	1,2	---	1,2	1,6
MD ₁₆ ^M	1,1	0,6	1,0	1,0	---	0,9	2,2

B e i s p i e l 18

Dieses Beispiel zeigt die Herstellung von flüssigen Dimethylsiloxanen im technischen Maßstab.

Es wurde ein Gemisch von 450 kg (992 pounds) cyclisches Dimethylsilicon und 3,28 kg (7 pounds) Hexamethyldisiloxan bei 80°C auf eine Säule aus rostfreiem Stahl von 46 cm (18 inch) Durchmesser und 245 cm (8 foot) Länge, die bis zu einer Tiefe von 152 cm (5 feet) mit Amberlyst 15 Ionenaustauscherharz gefüllt war, mit einer Geschwindigkeit von 79,5 kg (175 pounds) je h gegeben. Die abfließenden Stoffe aus der Säule hatten eine Viskosität von 1300 cSt und enthielten 9,5 Gew.-% cyclischer Dimethylsiloxane.

PATENTANSPRÜCHE:

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1) Verfahren zur Herstellung von Äquilibrierungsprodukten von Organosiloxanen durch Umlagerung der Siloxanbindung an einem Kationenaustauscherharz, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial benutztes Organosiloxan bzw. Organosiloxan-gemisch bei einer Temperatur von etwa 10°C bis etwa 100°C durch eine Packung fließen läßt, die als Kationenaus-tauscherharz ein makrovernetztes, Sulfonsäuregruppen ent-haltendes Kationenaustauscherharz mit einem durchschnitt-lichen Porenvolumen von wenigstens etwa 0,01 cm³/g ent-hält und die ausgeflossenen Organosiloxane isoliert.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man hochmolekulare Organopoly-siloxane depolymerisiert.

3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man niedermolekulare Organopoly-siloxane äquilibriert.

4) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das hochmolekulare Organopolysiloxan solvatisiert.

5) Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungs-mittel einen aliphatischen Kohlenwasserstoff verwendet.

6) Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel einen aromatischen Kohlenwasserstoff verwendet.

- 7) Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das niedermolekulare Organosiloxan solvatisiert.
- 8) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Organopolysiloxan isoliert, das sich im Gleichgewicht der chemischen Bindungen befindet.
- 9) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Kationenaustauscherharz verwendet, dessen durchschnittliches Porenvolumen wenigstens etwa $0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$ beträgt.
- 10) Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umlagerung bei einer Temperatur von etwa 25 bis etwa 60°C durchführt.
- 11) Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Organosiloxane als Einspeisung verwendet, deren Viskosität bis zu etwa 10 000 cP beträgt.
- 12) Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Kationenaustauscherharz verwendet, dessen durchschnittliche spezifische Oberfläche etwa 40 bis $50 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt.
- 13) Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Einspeisung ein Gemisch von Organosiloxanen verwendet.
- 14) Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus Hexamethyldisiloxan und Dimethylsiloxan als Ausgangsmaterial verwendet.

15) Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus Methylhydrogensiloxan, Dimethylsiloxan und einem Organosiloxan aus der Gruppe Hexamethyldisiloxan und symmetrisches Tetramethyldisiloxan als Ausgangsmaterial verwendet.

16) Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren kontinuierlich durchführt, aus dem ausfließenden Organosiloxan-gemisch eine Fraktion mit dem gewünschten Siedebereich abtrennt und die Fraktion mit dem nicht gewünschten Siedebereich in die Einspeisung aus Organosiloxanen zurückführt.

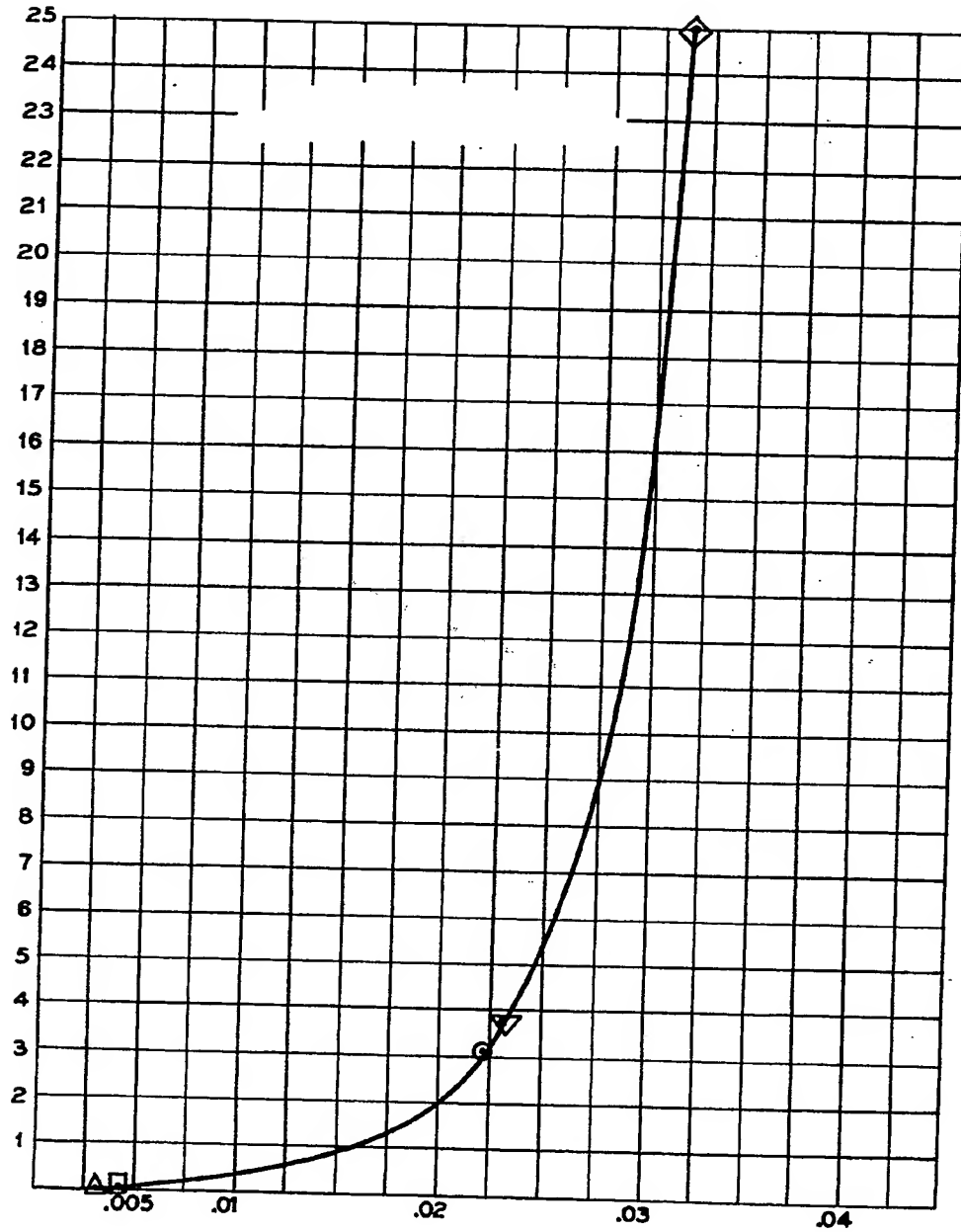
17) Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Organosiloxan-Einspeisung solvatisiert.

78XXIV

1A-40 201

12 o 26-03 AT: 20.10.1971 OT: 27.04.1972 **2152270**

-47-



209818/1236

ORIGINAL INSPECTED